

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2001-520245
(P2001-520245A)

(43) 公表日 平成13年10月30日 (2001. 10. 30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2
C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	4 J 0 3 6
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	5 G 3 0 1
H 0 1 B 1/24		H 0 1 B 1/24	Z 5 H 0 2 6
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	B
		審査請求 未請求 予備審査請求 有	(全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2000-515954(P2000-515954)
(86) (22) 出願日 平成10年10月14日 (1998. 10. 14)
(85) 翻訳文提出日 平成12年4月14日 (2000. 4. 14)
(86) 国際出願番号 PCT/US 98/21748
(87) 国際公開番号 WO 99/19389
(87) 国際公開日 平成11年4月22日 (1999. 4. 22)
(31) 優先権主張番号 60/061, 920
(32) 優先日 平成9年10月14日 (1997. 10. 14)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 サイテック・テクノロジー・コーポレイション
アメリカ合衆国、デラウェア・19801、ウ
イルミントン、ノース・マーケット・スト
リート・1005、スイート・1300
(72) 発明者 ショート, マーティン
アメリカ合衆国、ウイスコンシン・54650、
オーナラスカ、ランブラー・コート・1500
(72) 発明者 ビーターソン, ロバート
アメリカ合衆国、ミネソタ・55987、ウイ
ノーナ、ボックス・272・エム、アール・
アール・2
(74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外3名)
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性熱硬化性成形組成物および該組成物の製造方法

(57) 【要約】

2極プレートで使用可能な高充填剤導電性熱硬化性組成物が提供され、該組成物を用いて、十分な堅牢性を有し苛酷な燃料電池環境に対して耐久性のある薄壁の導電性・熱伝導性構造物を形成することができる。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

- 【請求項1】 熱硬化性成形組成物において、
約10～約30重量%の低粘度熱硬化性バインダ樹脂系、および
約70～約90重量%の充填剤
を含むことを特徴とする熱硬化性成形組成物。
- 【請求項2】 前記充填剤が導電性および熱伝導性である請求項1に記載の熱硬化性成形組成物。
- 【請求項3】 前記充填剤が天然片状黒鉛である請求項2に記載の熱硬化性成形組成物。
- 【請求項4】 前記充填剤が導電性および熱伝導性の合成グラファイトである請求項2に記載の熱硬化性成形組成物。
- 【請求項5】 前記低粘度熱硬化性バインダ樹脂系がエポキシビニルエステル樹脂系を含む請求項2に記載の熱硬化性成形組成物。
- 【請求項6】 前記低粘度熱硬化性バインダ樹脂系が、低分子量フェノール樹脂および適宜にアミン硬化剤を含む請求項1に記載の熱硬化性成形組成物。
- 【請求項7】 前記低粘度熱硬化性バインダ樹脂系が、低粘度エポキシビニルエステル樹脂および低分子量フェノール樹脂を併せて含有し；該フェノール樹脂硬化剤の該エポキシ樹脂に対する化学量論比が約60%～約110%となるよう組み合わせる請求項1に記載の熱硬化性成形組成物。
- 【請求項8】 前記低粘度エポキシ樹脂が、固体または液体のフェノールノボラック系樹脂、クレゾールノボラック系樹脂、エポキシ化フェノールノボラック系樹脂、エポキシ化クレゾールノボラック系樹脂、ビフェニル系エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン系エポキシ樹脂、ビスF型エポキシ樹脂、ビスA型エポキシ樹脂およびそれらの好適な組み合わせから選択される請求項7に記載の熱硬化性成形組成物。
- 【請求項9】 前記低粘度エポキシ樹脂の粘度が約52℃で約1400センチポアズ～約5000センチポアズの範囲である請求項7に記載の熱硬化性成形組成物。
- 【請求項10】 前記低粘度エポキシ樹脂が約165～約250の範囲のエ

ポキシ当量 (E E W) を有する請求項 7 に記載の熱硬化性成形組成物。

【請求項 1 1】 前記低分子量フェノール樹脂硬化剤が約 6 0 ℃ ～ 約 9 0 ℃ の範囲の軟化点を有する請求項 7 に記載の熱硬化性成形組成物。

【請求項 1 2】 前記低分子量フェノール樹脂硬化剤が約 6 0 0 未満の分子量を有する請求項 7 に記載の熱硬化性成形組成物。

【請求項 1 3】 前記低分子量フェノール樹脂硬化剤が約 9 5 ～ 約 1 1 5 の範囲の水酸基当量 (H E W) を有する請求項 7 に記載の熱硬化性成形組成物。

【請求項 1 4】 前記低粘度エポキシ樹脂がビス F 型エポキシ樹脂類の混合物であり；各樹脂が約 1 7 2 ～ 約 1 8 1 の範囲のエポキシ当量 (E E W) を有し；前記低分子量フェノール樹脂硬化剤が約 1 0 3 ～ 1 0 7 の範囲の水酸基当量 (H E W) を有し；該フェノール樹脂硬化剤の該エポキシ樹脂に対する化学量論比が約 7 0 % である請求項 7 に記載の熱硬化性成形組成物。

【請求項 1 5】 約 0 . 0 0 1 ～ 約 3 重量 % の好適な触媒系をさらに含む請求項 7 に記載の熱硬化性成形組成物。

【請求項 1 6】 約 0 . 0 0 1 ～ 約 3 重量 % の好適な触媒系をさらに含み；該好適な触媒系が約 0 . 0 0 1 ～ 約 1 . 5 重量 % の尿素系触媒と約 0 . 0 0 1 ～ 約 0 . 5 重量 % のイミダゾール系触媒を含む請求項 7 に記載の熱硬化性成形組成物。

【請求項 1 7】 前記尿素系触媒がジウロンであり、前記イミダゾール系触媒が 2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾールである請求項 1 6 に記載の熱硬化性成形組成物。

【請求項 1 8】 前記熱硬化性成形組成物が好適な硬化条件下で約 6 0 秒以内に実質的に硬化する請求項 1 6 に記載の熱硬化性成形組成物。

【請求項 1 9】 約 0 . 0 0 1 ～ 約 2 重量 % の内部剥離剤をさらに含む請求項 1 に記載の熱硬化性成形組成物。

【請求項 2 0】 約 0 . 0 0 1 ～ 約 1 5 重量 % のバインダ樹脂系溶媒をさらに含む請求項 1 に記載の熱硬化性成形組成物。

【請求項 2 1】 成形組成物の製造方法において、低粘度熱硬化性バインダ樹脂系と充填剤を、該充填剤の完全性を保全するよう選択した条件下ならびに前

記導電性充填剤が前記バインダ樹脂系で浸潤されるような条件下で混合する段階を有してなることを特徴とする成形組成物の製造方法。

【請求項22】 請求項2に記載の熱硬化性成形組成物から製造される導電性・熱伝導性構造物。

【請求項23】 前記構造物が1以上の薄壁部分を有する請求項22に記載の導電性・熱伝導性構造物。

【請求項24】 前記薄壁部分が約0.012インチ～約0.200インチの範囲の厚さを有する請求項23に記載の構造物。

【請求項25】 前記薄壁部分が約2500psi以下の曲げ応力下でひび割れを起こさないだけの強度を有する請求項23に記載の構造物。

【請求項26】 前記薄壁部分が約0.0001Ωcm～約0.01Ωcmの範囲の電気抵抗を有する請求項23に記載の構造物。

【請求項27】 前記薄壁部分が約3(W/m)K以上の熱伝導率を有する請求項23に記載の構造物。

【請求項28】 熱硬化性成形組成物から構造物を製造する方法であって、請求項1に記載の熱硬化性成形組成物を所望の形状に成形する段階；ならびに該所望の形状を好適な硬化条件に曝露して構造物を形成する段階を有してなる方法。

【請求項29】 前記所望の形状を好適な硬化条件下にて約60秒以内で実質的に硬化させる請求項28に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の背景)

本発明は、広くは熱硬化性組成物の分野に関し、より具体的には高い熱及び電気伝導率を有する熱硬化性組成物から構造物を製造する方法に関する。更に、本発明は、前記構造物の製造原料及び前記原料の製造方法にも関する。

【0002】

薄肉で十分な耐クラック性二次加工品において良好な熱及び電気伝導性を有する構造物は、前記伝導性を必要とする分野、例えば燃料電池用バイポーラープレートにおいて有用である。

【0003】

当業界で長年にわたる重大な問題は、イオンがバイポーラープレートから燃料電池環境に浸出することである。このイオン浸出は、燃料電池内の重積プレートを分離している膜を無効にするので問題である。イオン浸出は、燃料電池の帯電、腐食性及び酸性環境により促進される。イオン浸出のために、高い電気及び熱伝導性金属からなる公知構造物が燃料電池用バイポーラープレートとして使用するには有効でないことは広く証明されている。大量のイオン化不純物（すなわち、イオン化可能な伝導性不純物）を含む公知の構造物でさえ、燃料電池においてバイポーラープレートとして使用するとイオン浸出を受ける。

【0004】

前記構造物の製造に関わる別の問題はコストが高いことである。構造物の熱及び電気伝導性を維持しながらイオン浸出の問題を解決するための試みにおいて、幾つかの従来構造物は炭素-炭素複合材料または他の新規材料のような新規な高コスト材料を使用してきた。しかしながら、これらの新規材料は、製造に時間がかかり、原料コスト及び作業コストが高く、こうした高コストは通常燃料電池を購入する消費者に負荷されている。

【0005】

前記構造物に関わる更に別の問題は、加工性が劣ることである。例えば、炭素-炭素をベースとするバイポーラープレートは通常バイポーラープレートに機械

加工され、その後燃料電池の組立て工程中脆い炭素-炭素の薄いバイポーラープレートに亀裂または破断が生じないように時間及び労力をかけて取り扱っている。

【0006】

前記構造物に関わる別の問題は、クラック発生に耐えるに十分な靱性を有していない薄肉構造物ではクラックが発生する可能性があることである。例えば、炭素-炭素をベースとするバイポーラープレートは通常比較的脆く、燃料電池環境においてクラック及び／または破断が生じる恐れがある。

【0007】

前記構造物に関わる別の問題は、十分な伝導性材料を配合することができない構造物では熱及び電気伝導性が低いことである。例えば、伝導性材料を配合した公知の成形組成物は、通常 $0.005\Omega\text{-cm}$ 以上の抵抗率（すなわち、電気伝導率の逆数）を有する。

【0008】

従って、低いイオン浸出性、低い製造コスト及び高い加工性を示す薄肉で十分な耐クラック性二次加工品において良好な熱及び電気伝導性を有する新規で改良された構造物が必要とされている。また、前記構造物をより低い製造及び加工コストで製造するための新規で改良された方法も必要とされている。更に、前記構造物のための新規で改良された原料並びに前記原料を製造するための新規で改良された方法も必要とされている。

【0009】

（発明の要旨）

本発明によれば、熱硬化性樹脂系に低コストのフィラーを十分に配合すると、良好な電気及び熱伝導性、低いイオン浸出性、低い製造コスト、高い加工性及び優れた耐クラック性を有する構造物に形成され得る成形組成物を製造できることが知見された。高い電気及び熱伝導性を有する構造物を形成するための成形組成物の製造方法も開発した。

【0010】

従って、本発明の1態様では、約10～約30重量-重量%の低粘性熱硬化性

バインダー樹脂系及び約70～約90重量-重量%のフィラーを含む熱硬化性成形組成物が開発された。

【0011】

本発明の別の態様では、低粘性熱硬化性バインダー樹脂系及びフィラーを、該フィラーの一体性が保持されるように選択された条件下及び伝導性フィラーが該バインダー樹脂系で十分に浸潤される条件下で混合することを含む熱硬化性成形組成物の製造方法も開発された。

【0012】

本発明の別の態様では、前記した熱硬化性成形組成物から製造される電氣的及び熱的に伝導性の構造物も開発された。

【0013】

本発明の別の態様では、前記した熱硬化性成形組成物から構造物を製造する方法も開発され、この方法は、前記した熱硬化性成形組成物を所望の形状に成形し、その所望の形状を、該熱硬化性成形組成物を実質的に硬化するのに十分な条件にかけて構造物を形成することを含む。

【0014】

本発明は、下記する作用効果を有する。本発明は、薄肉構造物において高い耐クラック性、高い加工性、低いイオン浸出性、低い製造コスト及び高い電気及び熱伝導率を示す構造物を提供する。また、本発明の成形組成物は腐食性の燃料電池環境において非反応性であり、よって低いイオン浸出性が達成される。更に、本発明の成形組成物に含まれる熱硬化性樹脂は、穏和な温度及び圧力下での成形組成物の加工性を高めるのに十分な低い粘度を有しており、よって燃料電池用薄肉構造物に成形しやすい。一方、本発明の成形組成物の製造方法によると、該成形組成物から製造された構造物は任意に高い熱伝導率（すなわち、 3 (W/m) K以上の熱伝導率）及び導電率（すなわち、 $0.01\text{ }\Omega\text{-cm}$ 以下の抵抗率）を有し得、よって前記構造物は燃料電池においてバイポーラープレートとして使用される。

【0015】

本発明は、燃料電池用バイポーラープレートを製造するために使用され得る成

形組成物を提供する。この成形組成物は、クラック発生に対抗するに十分な靱性及び燃料電池の帯電、腐食性及び酸性環境において使用し続けるためにイオン浸出耐性を有する薄肉構造物に成形され得る。前記成形組成物は、高い電気及び熱伝導性を有している。この成形組成物は低い原料コスト、短い製造サイクル時間及び短い硬化時間で製造され得るので、低容量・高コストの定置燃料電池及び自動車業界にとって好適な高容量・低コストの燃料電池のためのバイポーラプレートを製造するために経済的に使用され得る。

【 0 0 1 6 】

(発 明 の 詳 細 な 説 明)

本発明によれば、低粘性熱硬化性バインダー樹脂系及びフィラーを含む熱硬化性成形組成物が提供される。

【 0 0 1 7 】

低粘性熱硬化性バインダー樹脂系は、本発明の成形組成物に対する最終用途に応じて異なる濃度で存在し得る。例えば、低粘性熱硬化性バインダー樹脂系は、好ましくは本発明組成物の約10～約30重量-重量%の範囲（例えば、本発明組成物の約15～約25重量-重量%の範囲）で存在し、現在のところ好ましい範囲は本発明組成物の約19～約23重量-重量%である。

【 0 0 1 8 】

同様に、フィラーも本発明の成形組成物に対する最終用途に応じて異なる濃度で存在し得る。例えば、フィラーは、好ましくは本発明組成物の約70～約90重量-重量%の範囲（例えば、本発明組成物の約75～約85重量-重量%の範囲）で存在し、現在のところ好ましい範囲は本発明組成物の約77～約81重量-重量%である。

【 0 0 1 9 】

本明細書中、「重量-重量%」は、組成物の全重量の%として測定したときの組成物中に存在する特定成分の量を意味する。すなわち、例えば、電氣的及び熱的に伝導性の熱硬化性樹脂組成物の成分量を示すときに使用した「約70～90重量-重量%のフィラー」という表現は、伝導性熱硬化性組成物中に存在するフィラーの量が伝導性熱硬化性成形組成物の重量の約70～約90%の範囲の任意

の値であることを意味する。同様に、「フィラーが本発明組成物の（特定する範囲の）重量－重量％で存在する」という表現は、伝導性熱硬化性組成物中に存在するフィラーの量が伝導性熱硬化性成形組成物の重量の特定範囲の任意の値であることを意味する。

【0020】

本発明で使用されるフィラーには、天然グラファイトフレーク、合成グラファイト、熱硬化性成形組成物を形成するためにフィラーの一体性を保持するように選択された条件下で低粘性熱硬化性バインダー樹脂と混合して、3～50（ワット／メートル）ケルビン〔（W／m）K〕の範囲の熱伝導率及び／または約0.0001～約0.01Ω－cmの範囲の抵抗率を有する電氣的及び熱的に伝導性の構造物を製造するために使用され得る他の種類のフィラー、及びその適当な組合せが含まれる。好ましいフィラーには、天然グラファイトフレークが含まれる。場合により、フィラーは電氣的及び熱的に伝導性であってもよい。

【0021】

フィラーは、各種の形状、サイズ分級、厚さ及び純度レベルを有し得る。

【0022】

フィラーは、任意に約20μm～約4.75mmの範囲、現在のところ好ましくは約200～400μmの範囲の平均サイズ分級（メッシュサイズ）を有する。

【0023】

更に、フィラーは、任意に約5～約100μmの範囲、現在のところ好ましくは約10～約50μmの範囲の平均厚さを有する。

【0024】

更に、炭素を主成分とする伝導性フィラー（例えば、天然グラファイトフレーク、合成グラファイト等）は、任意に約90～約100％の好ましい範囲、現在のところ好ましくは約95～約100％の範囲の平均純度（すなわち、重量－重量％基準で測定した炭素含量の％）を有する。炭素を主成分とする伝導性フィラーが低純度では、純度に比例して低い伝導率を有し、イオン浸出傾向の高い構造物が形成される。

【 0 0 2 5 】

本発明を実施する際に使用される低粘性熱硬化性バインダー樹脂系は以下の前駆体を含む。すなわち、エポキシビニルエステル樹脂系、（任意にアミン硬化剤を含む）低分子量フェノール樹脂系、フェノール樹脂硬化剤－エポキシ樹脂の化学量論比が任意に所定のフェノキシ－エポキシ化学量論比である低粘性エポキシ樹脂と低分子量フェノール樹脂硬化剤の組合せ、その適当な組合せ等である。

【 0 0 2 6 】

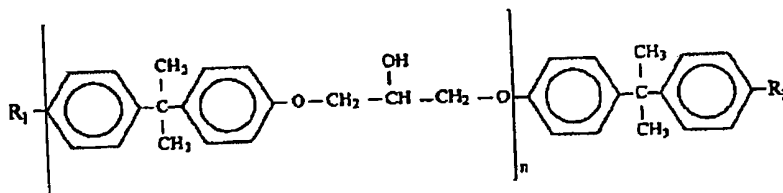
本発明によれば、低粘性熱硬化性バインダー樹脂系を含む前駆体にはエポキシビニルエステル樹脂系が含まれ、本発明を実施する際に使用されるエポキシビニルエステル樹脂系はエポキシビニルエステル樹脂等を含む。エポキシビニルエステル樹脂には、ビス－A型エポキシビニルエステル樹脂、ノボラック型エポキシビニルエステル樹脂、その適当な組合せ等が含まれる。

【 0 0 2 7 】

ビス－A型エポキシビニルエステル樹脂は、下記一般構造：

【 0 0 2 8 】

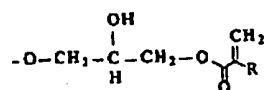
【 化 1 】



〔式中、n の値は 0 ～ 5 であり、R₁ 及び R₂ はそれぞれ独立して

【 0 0 2 9 】

【 化 2 】



（式中、各 R は独立して水素及びメチルから選択される）

から選択される〕

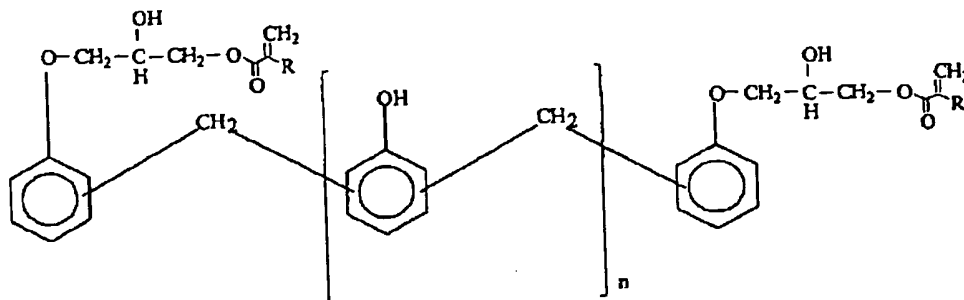
を有する樹脂である。

【 0 0 3 0 】

ノボラック型エポキシビニルエステル樹脂は、下記一般構造：

【 0 0 3 1 】

【化 3】



(式中、 n の平均数は 0 ～ 4 であり、各 R は独立して水素及びメチルから選択される)

を有する樹脂である。

【 0 0 3 2 】

本発明で使用するエポキシビニルエステル樹脂は、任意に 25℃で約 200 ~ 約 500 c p s の範囲、現在のところ好ましくは 25℃で約 250 ~ 約 350 c p s の範囲の粘度を有する。

【 0 0 3 3 】

低粘性熱硬化性バインダー樹脂系を含む前駆体の粘度は、所与の温度での粘度を測定するための当業界で公知の手段を用いて測定され得る。例えば、粘度は回転式粘度計を用いる方法により測定され得る。回転式粘度計を用いる方法は、ASTM標準規格の年報(the Annual Book of ASTM Standards)(1997)にD-2196-86及び表題“Standard Test Methods for Rheological Properties of Non-Newtonian Materials by Rotational (Brookfield) Viscometer”に記載されている。回転式粘度計を用いる方法に該当するASTM標準規格の年報のすべての部分が援用により本明細書に含まれるとする。

【 0 0 3 4 】

エポキシビニルエステル樹脂の例には、いずれもミシガン州ミッドランドに所

在のDow Chemical Corporationから市販されている、Derakane 470-300 (商標)、Derakane 411-350 (商標)、Derakane 441-400 (商標)、Derakane 510A-40 (商標) 及びDerakane 510C-350 (商標) 等、及びその適当な組合せが含まれる。

【0035】

本発明によれば、低粘性熱硬化性バインダー樹脂系を含む前駆体には、任意にアミン硬化剤を含む低分子量フェノール樹脂系が含まれる。

【0036】

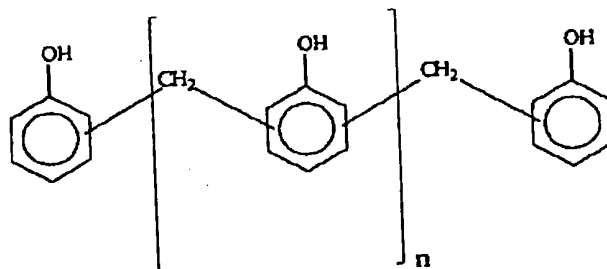
本発明を実施する際に使用される低分子量フェノール樹脂系には、フェノール系ノボラック基樹脂、レゾール基樹脂、その適当な組合せ等が含まれる。

【0037】

フェノール系ノボラック基樹脂は、下記一般構造：

【0038】

【化4】



(式中、nの平均数は0～4である)

を有する樹脂である。

【0039】

本発明を実施する際に使用されるフェノール系ノボラック基樹脂は、任意に約60～約140℃の範囲、現在のところ好ましくは約60～約90℃の範囲の軟化点を有する。

【0040】

低粘性熱硬化性バインダー樹脂系を含む前駆体の軟化点は、特定前駆体が軟化する温度である。軟化点は、軟化点を測定するための当業界で公知の手段を用い

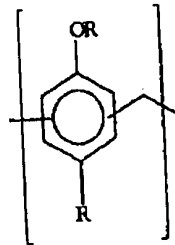
て測定される。例えば、軟化点は、環球式方法を用いて測定され得る。環球式方法は、ASTM標準規格の年報(1997)にE 28-97及び表題“Standard Test Methods for Softening Point by ring-and-Ball Apparatus”に記載されている。環球式方法に該当するASTM標準規格の年報のすべての部分が援用により本明細書に含まれるとする。多くの場合、軟化点は特定前駆体の平均分子量の間接的尺度であり得る。

【0041】

レゾール基樹脂は、100%以上のホルムアルデヒド/フェノールのモル比のホルムアルデヒドとフェノールの反応生成物である樹脂である。前記した反応及び反応生成物は当業界で公知である。レゾール基樹脂には、下記一般構造：

【0042】

【化5】



(式中、各Rは独立して水素、ホルムアルデヒド、フェノール、ホルムアルデヒドとフェノールの縮合生成物、及びその適当な縮合生成物から選択される)を有する樹脂が含まれ、繰返し単位を存在されてもさせなくてもよい。

【0043】

本発明を実施する際に使用されるレゾール基樹脂は、任意に25℃で約100～約40000cpsの範囲、現在のところ好ましくは25℃で約180～約300cpsの範囲の粘度を有する。前記粘度は固体含量により異なり、前記した粘度範囲はそれぞれ50～90%の範囲、好ましくは60～64%の範囲の固体含量に相当する。

【0044】

レゾール基樹脂の例には、ケンタッキー州ルイビルに所在のBorden C

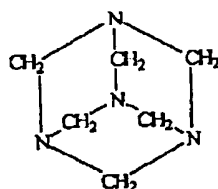
hemical から市販されている SC 1008 等が含まれる。

【0045】

フェノールノボラック基剤樹脂から成る低粘度樹脂バインダー系にアミン硬化剤を任意に添加し得る。これらのアミン硬化剤はヘキサメチレンテトラミンなどである。ヘキサメチレンテトラミンは以下の構造式：

【0046】

【化6】



を有している。

【0047】

ヘキサメチレンテトラミンは本発明組成物の約4ー約12重量%の範囲内の量で任意に存在でき、現在の好ましいヘキサメチレンテトラミンの量は本発明組成物の約7重量%である。

【0048】

本発明によれば、低粘度熱硬化性バインダー樹脂系から成る前駆体は、低粘度エポキシ樹脂と低分子量フェノール樹脂硬化剤との組合せを含み、エポキシ樹脂に対するフェノール樹脂硬化剤の化学量論比は任意に約60%ー約110%の範囲、例えば、約65%ー約100%の範囲であり、現在の好ましい範囲は約65%ー約90%である。

【0049】

本発明に従って使用される低粘度エポキシ樹脂としては、フェノールノボラック基剤樹脂、クレゾールノボラック基剤樹脂、エポキシ化フェノールノボラック基剤樹脂、エポキシ化クレゾールノボラック基剤樹脂、ビフェニル基剤エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン基剤エポキシ樹脂、ビスーF型エポキシ樹脂、ビスーA型エポキシ樹脂があり、これらの樹脂のいずれかを固体形態または液体形態で使用してもよく、また、これらの樹脂を併用してもよい。好ましい低粘度エポ

キシ樹脂はエポキシ化フェノールノボラック基剤樹脂であり、現在の好ましい低粘度エポキシ樹脂はDEN431（登録商標）及びDEN438（登録商標）（Dow Chemical Corp. Midland, MI, から市販）である。

【0050】

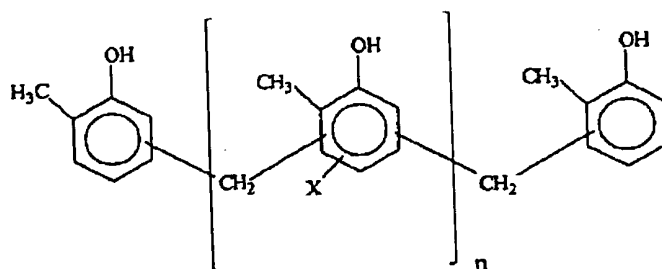
“フェノールノボラック基剤樹脂”は上記に定義の一般構造を有する樹脂である。

【0051】

“クレゾールノボラック基剤樹脂”は、以下の一般構造：

【0052】

【化7】



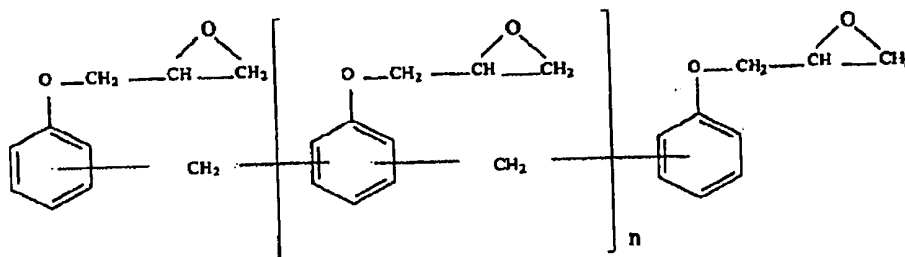
〔式中、 n の平均値は0-3、 X の各々は独立に水素及びメチルから選択される〕を有する樹脂である。

【0053】

“エポキシ化フェノールノボラック基剤樹脂”は、以下の一般構造：

【0054】

【化8】



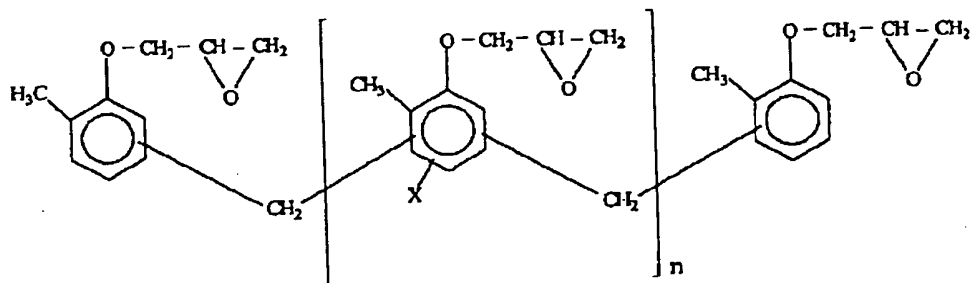
〔式中、 n の平均値は0-2〕を有する樹脂である。

【0055】

“エポキシ化クレゾールノボラック基剤樹脂”は、以下の一般構造：

【 0 0 5 6 】

【化 9】



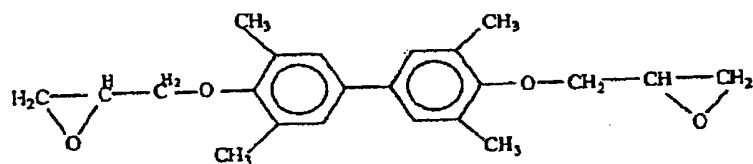
〔式中、 n の平均値は0－2、 X の各々は独立に水素及びメチルから選択される〕を有する樹脂である。

【 0 0 5 7 】

“ビフェニル基剤エポキシ樹脂”は、以下の構造：

【 0 0 5 8 】

【化 1 0】



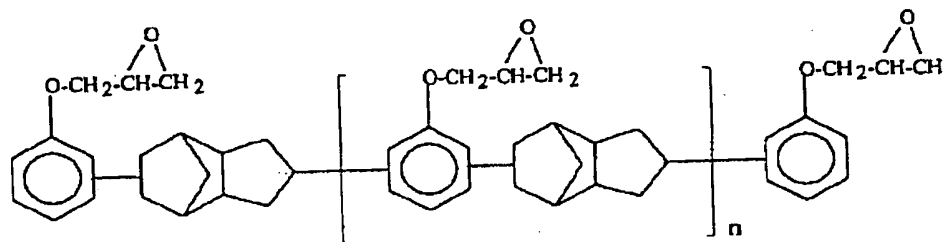
を有する樹脂である。

【 0 0 5 9 】

“ジシクロペンタジエン基剤エポキシ樹脂”は、以下の構造：

【 0 0 6 0 】

【化 1 1】



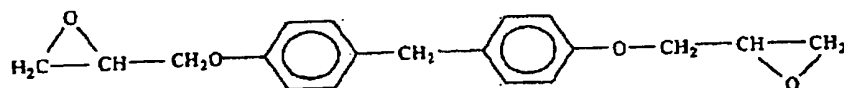
〔式中、 n の平均値は0－1〕を有する樹脂である。

【 0 0 6 1 】

“ビス－F型エポキシ樹脂”は、以下の構造：

【 0 0 6 2 】

【 化 1 2 】



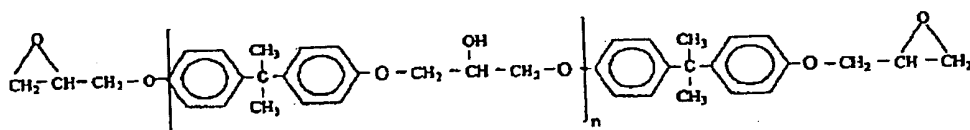
を有する樹脂である。

【 0 0 6 3 】

“ビス－A型エポキシ樹脂”は、以下の構造：

【 0 0 6 4 】

【 化 1 3 】



〔式中、nの平均値は0－5〕を有する樹脂である。

【 0 0 6 5 】

本発明の実施に使用される低粘度エポキシ樹脂は任意に、52℃で約1400センチポアズ－約50000センチポアズの範囲内の粘度を有している。代表的な範囲は52℃で2000センチポアズ－15000センチポアズの粘度範囲であり、現在の好ましい粘度範囲は52℃で4000センチポアズ－12000センチポアズである。

【 0 0 6 6 】

更に、本発明の実施に使用できると考えられる低粘度エポキシ樹脂は任意に、約165－約250の範囲内のエポキシ当量（EEW）を有している。好ましい低粘度エポキシ樹脂（即ち、エポキシ化フェノールノボラック基剤樹脂）の好ましいEEW範囲は170－190であり、現在の好ましいEEWは172－181である。

【 0 0 6 7 】

更に、低粘度エポキシ樹脂は任意に、約－40℃から約170℃の範囲内のガ

ラス転移温度 (T_g) を有している。

【 0 0 6 8 】

本発明に従って使用される代表的な低粘度エポキシ樹脂は、DEN 4 3 1 (登録商標)、DEN 4 3 8 (登録商標) (いずれもDow Chemical Corporation, Midland, MIから市販されている)、DER 6 6 1 (登録商標) (Dow Chemical Corporation, Midland, MIから市販されている) 及びEpon 8 2 8 (登録商標) (Shell Development Co., Houston, TXから市販されている) である。

【 0 0 6 9 】

本発明の実施に有用な低分子量フェノール樹脂硬化剤はフェノールノボラック基剤樹脂である。

【 0 0 7 0 】

本発明の実施に使用できると考えられる低分子量フェノール樹脂硬化剤の軟化点は任意に、約60℃-約90℃の範囲、例えば約75℃-約85℃の範囲であり、現在の好ましい範囲は約80℃-約85℃である。

【 0 0 7 1 】

更に、本発明に従って使用される低分子量フェノール樹脂硬化剤の分子量は任意に約200-約600の範囲、例えば約300-約500の範囲であり、現在の好ましい範囲は約370-約420である。

【 0 0 7 2 】

更に、本発明の実施に使用される低分子量フェノール樹脂硬化剤は任意に、約95-約115の範囲内のヒドロキシ当量 (HEW)、例えば100-110のHEW範囲を有しており、現在の好ましいHEW範囲は102-106である。

【 0 0 7 3 】

本発明に従って使用され得る低分子量フェノール樹脂硬化剤の例は、HRJ 1 6 6 (登録商標) 及びHRJ 1 5 8 3 (登録商標) であり、いずれもSchenectady International, Inc. (Schenectady, N. Y.) から市販されている。

【 0 0 7 4 】

本発明によれば、低粘度エポキシ樹脂に対する低分子量フェノール樹脂硬化剤の化学量論比は任意に、約60%—約110%の範囲、例えば約65%—約100%の範囲であり、現在の好ましい範囲は約65%—約90%である。

【 0 0 7 5 】

本文中で使用される“化学量論比”なる用語は、低粘度熱硬化性バインダー樹脂系から成る前駆体中の樹脂の有効官能価（例えばエポキシ官能価）の数に対する硬化剤の官能価（例えばヒドロキシ官能価）の数の比である。個々の官能価の数は当業界で公知の手段によって決定し得る。例えば、低粘度熱硬化性バインダー樹脂系のエポキシ官能価の数は、低粘度熱硬化性バインダー樹脂系のエポキシ基剤の前駆体成分（例えば、低粘度エポキシ樹脂）の重量を、この系のエポキシ基剤の前駆体成分のエポキシ当量（E E W）で除算することによって算定し得る。“エポキシ当量”なる用語は、1グラム当量のエポキシ官能価を含有する前駆体（例えば低粘度エポキシ樹脂）の重量（単位：グラム）を意味する。同様に、低粘度熱硬化性バインダー樹脂系のヒドロキシ官能価の数は、低粘度熱硬化性バインダー樹脂系のヒドロキシ基剤の前駆体成分（例えば低分子量フェノール樹脂、低分子量フェノール樹脂硬化剤）の重量を、該ヒドロキシ基剤の前駆体成分のヒドロキシ当量（H E W）で除算することによって算定し得る。「ヒドロキシ当量」なる用語は、1グラム当量のヒドロキシ官能価を含有する前駆体（例えば、低分子量フェノール樹脂硬化剤）の重量（単位：グラム）を意味する。

【 0 0 7 6 】

本発明の実施に有用な低粘度熱硬化性バインダー樹脂系は更に、任意成分を含有し得る。

【 0 0 7 7 】

例えば、低粘度熱硬化性バインダー樹脂系は、本発明の組成物の約0.001重量%—約3重量%の重量パーセント範囲で存在する適当な触媒系を含有し得る。適当な触媒系は低粘度熱硬化性バインダー樹脂系の樹脂成分及び／または硬化剤成分次第で異なる。

【 0 0 7 8 】

エポキシビニルエステル樹脂系に好適に使用される触媒系は、メチルエチルケトンペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジメチルアニリンなどであり、これらを適宜併用してもよい。

【 0 0 7 9 】

任意にアミン硬化剤を含有する低分子量フェノール樹脂系（例えばフェノールノボラック基剤樹脂）に好適に使用される触媒系は、トルエンスルホン酸、フェノールスルホン酸などの酸（酸性 pH）であり、これらを適宜併用してもよい。

【 0 0 8 0 】

低粘度エポキシ樹脂と低分子量フェノール樹脂硬化剤とを組合せて使用する場合、適当な触媒系は、低粘度エポキシ樹脂と低分子量フェノール樹脂との架橋を進行させるように選択される。このような触媒としては、尿素基剤触媒、イミダゾール触媒、トリフェニルホスフィン、ホスホニウム塩触媒、第三アミン触媒、アミン塩触媒などがあり、これらのいずれかを適宜併用してもよい。代表的な尿素基剤触媒は、ジウロン、モノロン、フェヌロン、その適当な組合せなどである。代表的なイミダゾール触媒は、2-フェニル-4-メチルイミダゾール（2 P 4 M Z）、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、その適当な組合せなどである。代表的な第三アミン触媒は、ベンジルジメチルアミン（B D M A）などである。代表的なアミン塩触媒は、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリドなどである。

【 0 0 8 1 】

触媒混合物も使用できる。従って、低粘度エポキシ樹脂と低分子量フェノール樹脂硬化剤との組合せから成る低粘度熱硬化性バインダー樹脂系に適した好ましい触媒系は、本発明組成物の約 0.001 重量% - 約 1.5 重量%の重量パーセント範囲で存在する尿素基剤触媒（例えばジウロン）と、本発明組成物の約 0.001 重量% - 約 0.5 重量%の重量パーセント範囲で存在するイミダゾール触媒（例えば、2-フェニル-4-メチルイミダゾール）とから成る。現在の好ましい代表的な混合物は、約 0.5 - 約 0.7 重量%のジウロンと約 0.03 - 約 0.1 重量%の 2-フェニル-4-メチルイミダゾールとの混合物である。

【 0 0 8 2 】

本発明の実施に使用されたとき、適当な触媒系は、導電性熱硬化性成形コンパウンドを適当な硬化条件下で約90秒以内、例えば約60秒以内、好ましくは約45秒以内で実質的に硬化させ得る。

【0083】

本文中で使用された“実質的に硬化”なる用語は、成形コンパウンドの硬化が十分に進行し、有効官能価の少なくとも50%と、より低い化学量論的有効性をもつバインダー樹脂成分とが反応したことを意味する。

【0084】

材料の硬化パーセンテージのレベルは当業界で公知の手順で測定し得る。例えば、硬化レベルを測定するために示差走査熱量測定(DSC)を使用し得る。DSC下で、未硬化材料と実質的硬化を試験する材料とを時間をかけて温度上昇させ、材料の熱出力をこの温度上昇の関数として測定する。エポキシ樹脂-フェノール樹脂重合は発熱反応であるから、DSC曲線(熱流を温度の関数として示す)の関連区域は低い化学量論的有効性をもつ樹脂成分の未硬化材料の量(即ち、残留硬化レベル)を表す。従って、実質的硬化が試験される材料のDSC曲線の関連区域(即ち、残留硬化レベル)と未硬化材料のDSC曲線の関連区域(即ち、完全硬化レベル)とを比較し、完全硬化レベルに対する残留硬化レベルの比を計算し、材料の被験重量に標準化すると、低い化学量論的有効性をもつ樹脂成分と反応しなかった被験材料中の有効官能価のパーセンテージが得られる。このパーセンテージを100パーセントから減算することによって、反応した有効官能価のパーセンテージが得られるので、被験材料が実質的に硬化したか否かを判断できる。

【0085】

適正な硬化条件は、低粘度バインダー樹脂系の前駆体から誘導体の形成(即ち、硬化)を進行させる条件であり、温度、圧力、他の反応条件(例えば、高エネルギー光子の存在など)及びそれらの適当な組合せを含む。適正な硬化条件では、低粘度熱硬化性バインダー樹脂系の前駆体が、前駆体の適切な誘導体の形成に必要な特定脱離基を減算した一般化学式：(前駆体) m 〔式中、 $m > 1$ 〕を有する誘導体を形成する。これらの誘導体は以下に示す前駆体の適切な反応生成物、

即ち、オリゴマー、グリシジルアミン、エトキシル化種、架橋種（例えば、エステル化のような付加物、及び、縮合物）、連鎖延長種（例えば、エステル化のような付加物、及び、縮合物）などのいずれかを含む。どの反応生成物が特定の前駆体に適切であるかを当業者は容易に判断し得るであろう。

【 0 0 8 6 】

このような適正硬化条件を与える代表的な手段は、各々が適正な成形温度及び圧力下で行われる射出成形、トランスファー成形及び圧縮成形である。適正な成形温度は、約 250° F - 約 450° F の範囲、例えば約 300° F - 約 375° F の範囲の温度であり、現在の好ましい範囲は約 325° F - 約 350° F である。適正な成形圧力は、約 100 p s i （ポンド／平方インチ） - 約 3000 p s i の範囲、例えば約 400 p s i - 約 1500 p s i の範囲の圧力であり、現在の好ましい範囲は約 500 p s i - 約 1000 p s i である。

【 0 0 8 7 】

加えて、低粘度熱硬化性バインダー樹脂系は更に、本発明組成物の約 0.001 重量% - 約 2 重量% の重量パーセント範囲で存在する内部用離型剤を任意に含有し得る。本文中で使用された“内部用離型剤”なる用語は、構造物を形成すべく熱硬化性成形コンパウンドに所望の形状を与える金型の表面に熱硬化性成形コンパウンドが付着することを防止する任意の組成物を意味する。代表的な内部用離型剤は、カルナバ蠟、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、脂肪酸（及びその誘導体）、その適当な組合せなどである。

【 0 0 8 8 】

さらに、該低粘度熱硬化性バインダー樹脂系には、本発明の組成物の約 0.001 重量% ~ 約 15 重量% でバインダー樹脂系溶媒を含有させることができ、例えば本発明の組成物の約 7 重量% ~ 約 11 重量% の範囲とする。本明細書で使用する場合、「バインダー樹脂系溶媒」という用語には、低粘度熱硬化性バインダー樹脂系が少なくとも部分的に可溶もしくは混合性であって、熱硬化性成形組成物の粘度をさらに低下させる上で役立ついかなる溶媒をも含むものである。バインダー樹脂系溶媒の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、塩化メチレン、それらの好適な組み合わせなどがある。

【 0 0 8 9 】

本発明によれば、熱硬化性成形組成物の製造方法において、バインダ樹脂系と導電性充填剤を、該充填剤の完全性を保全するよう選択された条件下ならびにバインダ樹脂系で導電性充填剤を十分に浸潤させる条件下で混合する段階を有することを特徴とする方法も提供される。適宜に、そのようにして形成された熱硬化性成形組成物を、バインダ樹脂系溶媒の沸点からバインダ樹脂系のほぼ硬化温度未満の範囲の温度で、バインダ樹脂系溶媒濃度が導電性熱硬化性組成物の3重量%未満まで低下させるだけの時間にわたって加熱することができる。

【 0 0 9 0 】

充填剤の完全性を保全するよう選択される条件には、バインダ樹脂系および導電性充填剤が受ける剪断力（すなわち、本発明の組成物のこれら2種類の成分の混合時）が十分低く、形成される成形組成物から得られる構造物が $0.005\Omega - cm$ 以下の電気抵抗を有するようになるような条件などがある。バインダ樹脂系と導電性充填剤の混合において加える仕事量が過度に大きいと（すなわち、本発明の組成物のこれら2種類の成分の混合時）、充填剤粒子の完全性が低下して、形成される成形組成物から得られる構造物が約 $0.005\Omega - cm$ 以上の電気抵抗を有することになることが認められている。従って、充填剤の完全性を保全するよう選択される条件には、バインダ樹脂系と導電性充填剤の混合（すなわち、本発明の組成物のこれら2種類の成分の混合時）において加える仕事量が十分低く、形成される成形組成物から得られる構造物が $0.005\Omega - cm$ 以下の電気抵抗を有するようになるような条件も含まれる。その仕事量は、特定の反応条件下での混合工程で使用する混合機への経時的な電気エネルギー投入量（バッチサイズに対して標準化したもの）を測定することで（すなわち、当業界で公知の方法によって）求めることができる。本発明で想到されるように、充填剤の完全性を保全する上で必要な仕事量は、ホバート混合機V-1401型（Hobart Mixer Model No.V-1401; Hobart, Inc., Troy, OHから市販）を速度設定3（すなわち約150rpm）で約70Fにて30分間運転させ、刃形状T68064（平面ピーター）（Hobart, Inc., Troy, OHから市販）を用いて、実施例6の熱硬化性成形組成物のバッチサイズおよび成分を混合した場合に生じる仕事量を超え

ないものと考えられる。

【 0 0 9 1 】

さらに、充填剤の完全性を保全するよう選択される条件に関しては例えば、連続処理機構（例：連続コンベアベルト）の一部として導電性充填剤上にバインダ樹脂系を噴霧したり、導電性充填剤をバインダ樹脂系中に折り込んだり（例：タンプラーで）することができる。

【 0 0 9 2 】

本明細書で使用する場合、「浸潤」という用語は、バインダ樹脂系を充填剤と十分に混合するか、あるいはバインダ樹脂系を充填剤内に十分に分散させることで、未コーティングの導電性充填剤フレークが認められなくなる（肉眼で）ことを意味する。浸潤すると、導電性充填剤フレークは粘性となる場合があり（バインダ樹脂コーティングのため）、該導電性充填剤フレークが注ぎ込み可能な溶液を形成できない場合がある。「浸潤」を促進する条件の例としては、混合時間の延長；混合速度の上昇；バインダ樹脂系と導電性充填剤混合物への適宜のバインダ系溶媒の添加；ならびにバインダ樹脂系の硬化温度より低い温度まで混合・処理温度を上昇させることなどがある。

【 0 0 9 3 】

本発明の別の態様においては、上記の熱硬化性成形組成物から得られる導電性・熱伝導性構造物も提供される。そのような構造物は、所望の多角形状もしくは曲線形状の1以上の薄壁部分を有することができる。その薄壁部分の好ましい形状は、該薄壁部分を有する構造物の2極プレートとしての使用を促進する形状などがある。

【 0 0 9 4 】

薄壁部分の厚さは、約0.003インチ～約0.200インチの範囲とすることができ、好ましくは約0.012インチ～約0.060インチとする。その厚さは、当業界で公知の方法によって測定することができる（すなわち、マイクロメーター、カリパスなど）。

【 0 0 9 5 】

上記構造物の薄壁部分はさらに、別の特性を有することもできる。例えば、該

構造の薄壁部分は、該構造の極限曲げ強度の約50%以上の曲げ応力がかかった場合に、ひび割れ（すなわち、肉眼で観察できるひび割れおよび／またはマイクロ破壊）を回避できるだけの強度を有するものとすることができる。該構造の薄壁部分は、該構造の極限曲げ強度の約95%以下の曲げ応力がかかった場合に、ひび割れ（すなわち、肉眼で観察できるひび割れおよび／またはマイクロ破壊）を回避できるだけの強度を有するものとすることができる。曲げ応力の範囲としては例えば、約2500psi～約7200psiである。

【0096】

構造物の極限曲げ強度は、曲げ強度測定に関して当業界で公知の手段によって測定することができる。例えば、極限曲げ強度は、ASTM曲げ特性手順によって測定することができる。ASTM曲げ特性手順はASTM基準書（Annual Book of ASTM Standards (1997)）に記載されている（指定名称D790-97下に、さらには「Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials」という表題下で）。本ASTM曲げ特性手順に関連する該ASTM基準書の部分は全て、引用によって本明細書に含まれるものとする。

【0097】

さらに、構造物の薄壁部分は、約0.0025Ω-cm以下の電気抵抗を有することができる。構造物の薄壁部分は、約0.0001Ω-cm以上の電気抵抗を有することができる。その範囲は例えば、約0.0002Ω-cm～約0.0025Ω-cmであり、現在好ましい範囲としては約0.00035Ω-cm～約0.001Ω-cmである。

【0098】

電気抵抗は、電気抵抗測定に関して当業界で公知の手段によって測定することができる。例えば、構造物の電気抵抗は、ASTM電気抵抗測定手順によって測定することができる。ASTM電気抵抗測定手順はASTM基準書（Annual Book of ASTM Standards (1997)）に記載されている（指定名称B193-95下に、さらには「Standard Test Methods for Resistivity of Electrical Conductor Materials」という表題下で）。本ASTM電気抵抗測定手順に関連する該A

S T M 基準書の部分は全て、引用によって本明細書に含まれるものとする。

【 0 0 9 9 】

さらに、構造物の薄壁部分は、約 3 (W/m) K 以上の熱伝導率 (約 20℃ ~ 約 120℃ の温度範囲全体での平均として調べたもの) を有することができる。構造物の薄壁部分は、約 50 (W/m) K 以上の電気抵抗を有することができる。範囲としては例えば、約 4.5 (W/m) K ~ 約 20 (W/m) K の範囲などがあり、現在好ましい範囲は約 6 (W/m) K ~ 約 15 (W/m) K である。

【 0 1 0 0 】

熱伝導率は、熱伝導率測定に関して当業界で公知の手段によって測定することができる。例えば、構造物の熱伝導率は、フラッシュ法によって測定することができる。フラッシュ法は、A S T M 基準書 (Annual Book of ASTM Standards (1997)) に記載されている (指定名称 E 1 4 6 1 - 92 下に、さらには「Standard Test Method for Thermal Diffusivity of Solids by the Flash Method」という表題下で)。本フラッシュ法に関連する該 A S T M 基準書の部分は全て、引用によって本明細書に含まれるものとする。

【 0 1 0 1 】

本発明のさらに別の態様では、上記の前記熱硬化性成形組成物からの構造物の製造方法であって、該熱硬化性成形組成物を所望の形状に成形する段階ならびに該所望の形状を好適な硬化条件に曝露することで構造物を形成する段階を有してなる方法が提供される。

【 0 1 0 2 】

該構造物の成形は、本発明の成形組成物から形成される薄壁構造物の電気抵抗を約 0.005 Ω -cm より大きい値まで上昇させない方法によって行われる。それには例えば、射出成形、トランスファー成形、圧縮成形および充填剤の完全性を保全するよう選択される条件下で行うことができる他の成形方法などがある。

【 0 1 0 3 】

前記所望の形状は、好適な硬化条件下に約 60 秒以下で、前記構造物製造方法によって実質的に硬化させることもできる。実質的に硬化した成形組成物を、好

適な硬化条件下（例：約350Fの炉中で焼成）に、本発明の成形組成物のバイ
ンダ樹脂成分をほぼ完全に重合させるだけの時間にわたり（例：約1～約10分
間）連続処理することでさらに硬化させることもできる。

【0104】

本明細書で引用の参考文献はいずれも、引用によって本明細書に含まれるもの
とする。

【0105】

以下、実施例を参照しながら、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発
明はこれら実施例によって限定されるものではない。本明細書に記載の内容から
、本特許の期間中に、添付の特許請求の範囲に包含される本発明の他の実施態様
を、当業者が見出す場合があると考えられる。

【0106】

(実施例)

実施例 1熱硬化性成形組成物の製造方法

実施例2～5および実施例6（実施例6に記載の変更を加えて）に示した熱硬
化性成形組成物を以下の方法に従って製造した。

【0107】

所定量の低粘度エポキシ樹脂（例：DEN431（登録商標）、DEN438
（登録商標）またはこれらの混合物）をホバート混合機A200型（Hobart, In
c., Troy, OHから市販）の混合ボウルに入れた。導電性および熱伝導性熱硬化性
成形組成物を製造するのに必要な混合プロセス全体を通じて、混合機が速度設定
3で運転するよう設定した。

【0108】

所定量の低分子量フェノール樹脂（例：HRJ-1166、HRJ-1583
またはそれらの混合物）を所定量のバインダ樹脂系溶媒に溶かした。そのフェノ
ール樹脂／溶媒溶液を、混合機中の低粘度エポキシ樹脂にゆっくり加えた。

【0109】

第1の内部剥離剤（例：カルヌバ（Carnuba）ロウ）、尿素系触媒（例：ジウ

ロン)、第2の内部剥離剤(例:ステアリン酸亜鉛)およびイミダゾール系触媒(例:2-フェニル-4-メチルイミダゾール)をそれぞれ、1回に1種類ずつ、混合機中の混合物にゆっくり加えた。

【0110】

混合が完了したら、得られた混合物(完成低粘度熱硬化性バインダ樹脂系を提供する)を混合機から出し、放置した。

【0111】

所定量の導電性充填剤(例:天然片状黒鉛)を、混合機の混合ボウルに加えた

【0112】

上記のように製造し、混合機から取り出し、放置しておいた低粘度熱硬化性バインダ樹脂系を所定量、混合機中の導電性充填剤にゆっくり加えた。導電性充填剤がバインダ樹脂系によって浸潤するまで、得られた熱硬化性成形組成物を混合機中で混合した(例:バッチサイズ2500gについて1~3分間)。

【0113】

325Fで20分間加熱した場合の成形組成物サンプルの残留揮発分損失によって測定されるバインダ溶媒濃度(例:アセトン)が成形組成物の3重量%以下になるまで、得られた湿潤熱硬化性成形組成物を180Fにてトレーで乾燥した(例:乾燥機による乾燥)。

【0114】

実施例 2

DEN431 (登録商標) 系熱硬化性成形組成物

実施例1の方法に従って、以下の表1に示した成分組成となるように、2500g規模のバッチのDEN431(登録商標)系熱硬化性成形組成物を製造した

【0115】

【表1】

成分	重量%(アセトンに関して標準化)
DEN 431 TM 液体エポキシ樹脂	13.08 (±2%)
HRJ1166 フェノールノボラック	3.41 (±1%)
カルヌバロウ	0.51 (±0.1%)
ジウロン	0.51 (±0.01%)
ステアリン酸亜鉛	0.34 (±0.1%)
アセトン (担体/希釈溶媒)	8.68 (±0.5%)
天然片状黒鉛	73.06 (-5%~+15%)

【 0 1 1 6 】

実施例 3

DEN 431 (登録商標) / 438 (登録商標) / 低イミダゾール系熱硬化性

成形組成物

実施例 1 の方法に従って、以下の表 2 に示した成分組成となるように、250 g 規模のバッチの DEN 431 (登録商標) / 438 (登録商標) / イミダゾール (2P4MZ) (0.044 重量%) 系熱硬化性成形組成物を製造した。

【 0 1 1 7 】

【表 2】

成分	重量%
DEN 431 TM 液体エポキシ樹脂	6.25%
DEN 438 TM エポキシ樹脂	6.25%
HRJ-1166 TM フェノールノボラック	5.35%
アセトン	8.94%
カルヌバロウ	0.54%
ジウロン	0.55%
ステアリン酸亜鉛	0.36%
イミダゾール (2P4MZ)	0.044%
天然片状黒鉛 (Asbury 3562 フレーク) [メッシュサイズ 300 μ m ; 純度 96.5%]	71.72%

【 0 1 1 8 】

実施例 4

DEN 431 (登録商標) / 438 (登録商標) / 高イミダゾール系熱硬化性

成形組成物

実施例 1 の方法に従って、以下の表 3 に示した成分組成となるように、250 g 規模のバッチの DEN 431 (登録商標) / 438 (登録商標) / イミダゾール (2P4MZ) (0.065 重量%) 系熱硬化性成形組成物を製造した。

【 0 1 1 9 】

【表 3】

成分	重量%
DEN 431 TM 液体エポキシ樹脂	6.25%
DEN 438 TM エポキシ樹脂	6.25%
HRJ-1166 TM フェノールノボラック	5.35%
アセトン	8.92%
カルヌパロウ	0.54%
ジウロン	0.55%
ステアリン酸亜鉛	0.36%
イミダゾール (2P4MZ)	0.065%
天然片状黒鉛 (Asbury 3562 フレーク) [メッシュサイズ 300 μ m ; 純度 96.5%]	71.72%

【 0 1 2 0 】

実施例 5

DEN 431 (登録商標) / 438 (登録商標) / 非イミダゾール系熱硬化性
成形組成物

実施例 1 の方法に従って、以下の表 4 に示した成分組成となるように、2500 g 規模のバッチの DEN 431 (登録商標) / 438 (登録商標) / 非イミダゾール (2P4MZ) 系熱硬化性成形組成物を製造した。

【 0 1 2 1 】

【表 4】

成分	重量%
DEN 431 TM 液体エポキシ樹脂	6.25%
DEN 438 TM エポキシ樹脂	6.25%
HRJ-1166 TM フェノールノボラック	5.35%
アセトン	8.98%
カルヌパロウ	0.54%
ジウロン	0.55%
ステアリン酸亜鉛	0.36%
天然片状黒鉛 (Asbury 3562 フレーク) [メッシュサイズ 300 μ m ; 純度 96.5%]	71.72%

【 0 1 2 2 】

実施例 6

充填剤の完全性を保全するよう選択される条件の上限 - 熱硬化性成形組成物の
大量バッチ負荷

以下のような変更を加えた以外は実施例 1 の方法に従って、以下の表 5 に示した成分組成を有するように、バッチ規模 50 ポンドの EPON 828 (登録商標)

)/DER661 (登録商標)系熱硬化性組成物を製造した。使用した方法は、以下の変更を加えた以外、実施例1に記載の方法であった。

【0123】

1. 組成物の製造に必要な混合工程全体を通じて、混合機 (ホバート混合機 V-1401 型; Hobart, Inc., Troy, OH から市販) を速度設定 3 (すなわち、約 150 rpm; 異なる混合機では、同じ速度設定であっても異なる回転数 (rpm) となる場合がある) で運転するように設定した。

【0124】

2. 熱硬化性成形組成物のバインダ樹脂系成分および導電性充填剤成分を 30 分間混合した。

【0125】

3. バッチサイズを 50 ポンド (上記の通り) とした。

【0126】

【表 5】

成分	重量%
DEN 431 TM エポキシ樹脂	12.5%
HRJ-1166 TM フェノールノボラック	5.35%
アセトン	8.98%
カルヌバロウ	0.54%
ジウロン	0.55%
ステアリン酸亜鉛	0.36%
天然片状黒鉛 [メッシュサイズ 80 μ m; 純度 96%]	71.72%

【0127】

実施例 7

構造物の曲げ強度の測定

圧縮成型法によって、3 枚の薄壁構造物基準パネル (6 インチ \times 6 インチ \times 0.1 インチ) を製造した。すなわち、実施例 2、実施例 5 および実施例 6 に従って製造した各熱硬化性成形組成物から 1 枚の基準パネルを製造した (それぞれ、パネル 1、パネル 2 およびパネル 3)。各基準パネルを切って、3 個の試験試料を得た (0.75 インチ \times 2.25 インチ \times 0.01 インチ)。

【0128】

各試験試料の極限曲げ強度（例：ひび割れ直前に構造物にかかる応力）を、ASTM基準書（Annual Book of ASTM Standards (1997)）に記載の（指定名称D 790-97下に、さらには「Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials」という表題下で）ASTM曲げ特性手順に従って測定した。

【0129】

各パネルの3個の試料について得られた極限曲げ強度の結果の平均を求めて、特定のパネルについての平均極限曲げ強度を得た。そのようにして得られた各パネルについての平均極限曲げ強度の結果を、以下の表6に示してある。

【0130】

【表6】

パネル番号	平均曲げ強度 (psi)
1	3727
2	5130
3	4670

【0131】

実施例 8構造物の電気抵抗測定

圧縮成型法によって、3枚の薄壁構造物肉厚ディスク（径4インチ×厚さ0.1インチ）を製造した。すなわち、実施例2、実施例5および実施例6に従って製造した各熱硬化性成形組成物から1枚の肉厚ディスクを製造した（それぞれ、ディスク1、ディスク2およびディスク3）。

【0132】

ディスク1～3の電気抵抗（例：導電率の逆数）を、ASTM基準書（Annual Book of ASTM Standards (1997)）に記載の（指定名称B193-95下に、さらには「Standard Test Methods for Resistivity of Electrical Conductor Materials」という表題下で）ASTM電気抵抗測定手順に従って測定した。

【0133】

電気抵抗測定の結果を以下の表7に示してある。

【0134】

【表 7】

ディスク番号	電気抵抗 (Ω -cm)
1	0.00095
2	0.0005
3	0.0045

【 0 1 3 5 】

実施例 9構造物の熱伝導率測定

圧縮成型法によって、2枚の薄壁構造物基準プレート（6インチ×6インチ×0.1インチ）を製造した。すなわち、実施例5および実施例3に従って製造した各熱硬化性成形組成物から1枚の基準プレートを製造した（それぞれ、プレート1およびプレート2）。各基準プレートを加工して、試験試料を得た（0.5インチ×0.5インチ×0.080インチ）。

【 0 1 3 6 】

プレート1およびプレート2のそれぞれからの試験試料の熱伝導率を、ASTM基準書（Annual Book of ASTM Standards (1997)）に記載の（指定名称 E 1 4 6 1 - 9 2 下に、さらには「Standard Test Method for Thermal Diffusivity of Solids by the Flash Method」という表題下で）フラッシュ法に従って、温度を変化させながら測定した。

【 0 1 3 7 】

熱伝導率測定の結果を、以下の表8に示してある。

【 0 1 3 8 】

【表 8】

熱伝導率計算値						
サンプル 番号	温度 (°C)	密度 (g m ⁻³)	比熱 (W-a-g ⁻¹ K ⁻¹)	拡散係数 (cm ² 秒 ⁻¹)	伝導率 (W-cm ⁻¹ K ⁻¹)	伝導率 (BTU*)
プレート1	23.0	1.546	0.7250	0.04050	0.04538	31.49
	40.0	1.546	0.8150	0.03720	0.04686	32.51
	60.0	1.546	0.9110	0.03400	0.04787	33.22
	80.0	1.546	1.0010	0.03160	0.04889	33.92
	100.0	1.546	1.0820	0.02900	0.04850	33.65
	120.0	1.546	1.1550	0.02640	0.04713	32.70
プレート2	23.0	1.670	0.7620	0.04820	0.06132	42.54
	40.0	1.670	0.8490	0.04400	0.06237	43.27
	60.0	1.670	0.9430	0.04050	0.06376	44.24
	80.0	1.670	1.0340	0.03740	0.06456	44.79
	100.0	1.670	1.1150	0.03460	0.06441	44.69
	120.0	1.670	1.1820	0.03130	0.06177	42.85

* (BTUの単位は hr⁻¹ ft⁻² F⁻¹)

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No. PCT/US 98/21748		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08K3/04 C08K11/00 C08K5/00 H01M4/00 C08G59/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08K C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
	Relevant to claim No.	
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8329 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 83-714247 XP002094044 & JP 58 098378 A (NIPPON LIGHT METAL CO) , 11 June 1983 see abstract</p>	1-4, 6, 21-28
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9149 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 91-357927 XP002094045 & JP 03 239752 A (NITTO DENKO CORP) , 25 October 1991 see abstract</p>	1, 28, 29
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
18 February 1999	09/03/1999	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 spo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Siemens, T	

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 98/21748

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 651 602 A (DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD ;DOWA MINING CO (JP); MATSUSHITA ELE) 3 May 1995 see claim 1 ---	1,2, 21-29
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8804 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 88-024315 XP002094046 & JP 62 283856 A (IBIDEN CO LTD) , 9 December 1987 see abstract ---	1-29
X	GB 2 177 388 A (INT FUEL CELLS CORP) 21 January 1987 see claims 1-18 ---	1-29
X	US 4 360 485 A (EMANUELSON ROGER C ET AL) 23 November 1982 see column 4, line 64 - column 6, line 36 see claims 1-6 ---	1-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 98/21748

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0651602 A	03-05-1995	JP 2603053 B	23-04-1997
		JP 7176846 A	14-07-1995
		US 5652042 A	29-07-1997
		US 5733467 A	31-03-1998
GB 2177388 A	21-01-1987	US 4670300 A	02-06-1987
		CA 1307884 A	29-09-1992
		DE 3622395 A	08-01-1987
		FR 2584536 A	09-01-1987
		JP 62007618 A	14-01-1987
		NL 8601714 A	02-02-1987
US 4360485 A	23-11-1982	US 4301222 A	17-11-1981
		AU 540738 B	29-11-1984
		AU 7439381 A	04-03-1982
		BE 890037 A	16-12-1981
		BR 8105302 A	04-05-1982
		CA 1164934 A	03-04-1984
		CH 653807 A	15-01-1986
		DE 3132810 A	15-04-1982
		DK 366781 A, B,	26-02-1982
		FR 2489046 A	26-02-1982
		GB 2083013 A, B	17-03-1982
		JP 1059703 B	19-12-1989
		JP 1576163 C	24-08-1990
		JP 57072273 A	06-05-1982
		NL 8103922 A	16-03-1982
		SE 450983 B	17-08-1987
		SE 8104950 A	26-02-1982
		ZA 8105421 A	25-08-1982

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

(72)発明者 ハルブリッター, アレン

アメリカ合衆国、ミネソタ・55987、ウイ
ノーナ、ウエスト・ブロードウェイ・415

(72)発明者 ワイスフェニング, ジョン

アメリカ合衆国、ミネソタ・55959、ミネ
ソタ・シテイ、バーチ・エコー・ロード・
216

(72)発明者 アルメン, グレゴリー

アメリカ合衆国、アリゾナ・85201、メサ、
ノース・スタンディジ・ロード・651

Fターム(参考) 4J002 CC041 CC042 CC051 CC052
CD041 CD051 CD061 DA027
EU186 FD017 FD142 FD146
4J036 AD07 AD08 AF06 AF07 AK01
CA21 DC02 DC05 DC25 DC40
FA02 FB08 GA29 JA15 KA03
5G301 DA18 DA19 DA57 DA60 DD10
5H026 AA02 EE06 EE18 HH00 HH03
HH09